

Reogram untuk Polietilena Berat Molekul Tertinggi dari Indeks Pengaliran Leburan

Hanizam Sulaiman

Fakulti Kejuruteraan Kimia dan Kejuruteraan Sumber Asli
Universiti Teknologi Malaysia

Abstrak: Dalam perekaan bentuk alat pemprosesan polimer, pengoptimaan proses dan pengenalan masalah proses, pengetahuan mengenai lengkung pengaliran atau reogram sesuatu leburan polimer yang memberikan gambaran penuh kebezaan kelikatan leburan pada julat kadar ricihan dan suhu yang berkaitan di industri pemprosesan polimer adalah sangat penting. Walaubagaimanapun, data-data yang diperlukan untuk reogram ini diperolehi dari alat-alat pengukur kelikatan, reometer, yang canggih dan mahal dan memerlukan pengguna yang terlatih. Kebanyakan pengilang atau pemproses polimer tidak mampu untuk mempunyai peralatan saintifik yang serba canggih ini. Parameter pengaliran leburan yang mudah diperolehi oleh pengilang ialah indeks pengaliran leburan (melt flow index (MFI)) bahan yang biasanya akan dibekalkan oleh pengeluar bahan mentah.

Satu kaedah yang menggunakan indeks pengaliran leburan untuk menganggar lengkung pengaliran atau reogram polietilena berat molekul tertinggi (ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE)) dibentangkan dalam kertas kerja ini. Dalam kaedah ini, hanya data MFI dan suhu peralihan kaca UHMWPE diperlukan untuk menganggar reogram pada suhu pemprosesan. Kaedah ini mampu untuk menganggar reogram untuk bahan-bahan polimer yang lain, seperti polipropilena, polistirena, polietilena berketumpatan rendah dan tinggi, dan poliamida (nylon) dengan berkesan.

PENGENALAN

Polietilena berat molekul tertinggi (ultra high molecular weight polyethylene UHMWPE)) adalah satu polimer yang mempunyai darjah pempolimeran yang melebihi 3 juta yang dihasilkan dengan kaedah pemprosesan tekanan-rendah Ziegler terubah suai. Polimer ini mempunyai pekali geseran yang rendah dan kekuatan hentaman yang tinggi, melebihi 160 mJ/mm^2 [1]. Produk dari bahan ini banyak digunakan di industri-industri kimia, perlombongan logam dan batu arang, industri pengangkutan, industri makanan, sukan dan perubatan.

Pemprosesan polimer ini pada lazimnya terhad kepada acuan mampatan dan penyempitan lantak. Bagaimanapun, dalam kerja yang sedang dijalankan di Universiti Teknologi Malaysia, pemprosesan secara acuan suntik boleh digunakan dengan berkesan dan lebih ekonomik [2]. Kesemua pemprosesan di atas melibatkan pengaliran ricihan. Julat kadar ricihan adalah sangat luas, dan suhu juga adalah berbeda-beda dari satu proses ke satu proses yang lain. Untuk ini, pengetahuan mengenai kelikatan leburan bahan pada julat kadar ricihan yang besar, dan pada suhu yang berkaitan adalah sangat penting bagi menjamin perekaan

bentuk pemprosesan, pengoptimaan dan pengenalan masalah pemprosesan yang berkesan.

Data-data reologi yang diperlukan untuk membina lengkung-lengkung pengaliran atau reogram yang memberikan gambaran perubahan kelikatan leburan dengan kadar ricihan pada suhu-suhu yang berlainan adalah diperolehi dari peralatan-peralatan canggih seperti Reometer Rerambut Monsanto, Reogoniometer Weisenberg, Spektrometer Mekanikal Reometrik, dan lain-lain. Reometer ini adalah mahal yang boleh mencapai angka RM350,000 sebuah, dan memerlukan pengguna yang terlatih. Proses pengumpulan data reologi ini adalah rumit dan memerlukan masa yang agak lama, terutamanya jika sifat-sifat kelikatan ini diperlukan untuk kesemua gred termoplastik dalam suhu-suhu pemprosesan yang berkaitan. Pengumpulan data reologi ini pada dasarnya di luar kemampuan kebanyakan pengilang atau pemproses bahan polimer dari segi kewangan dan teknikal. Oleh itu, satu kaedah penganggaran lengkung pengaliran leburan dari data-data pengaliran kejuruteraan yang mudah diperolehi seperti indeks pengaliran leburan (melt flow index (MFI)) adalah sangat dikehendaki.

Shenoy^[3,4] dalam kertas kerjanya telah membuktikan bahawa kaedah penganggaran reogram dari indeks pengaliran leburan ini sah digunakan untuk bahan-bahan polimer poliolefin, stirenik, poliamida, polietilena terephthalate, polikarbonat dan akrilik. Dalam kertas kerja ini, kaedah ini digunakan untuk mendapatkan satu lengkung utama UHMWPE dengan mengabungkan reogram-reogram pada suhu-suhu yang berlainan.

Untuk kaji selidik ini, resin UHMWPE gred 1900 yang dihasilkan oleh HIMONT, USA digunakan.

PENGUMPULAN DATA

Data-data kelikatan melawan kadar ricihan telah diperolehi dengan menggunakan

τ (dyne/cm ²)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	η (Poise)
Suhu 200 °C		
1.96×10^6	4.2×10^2	4.7×10^3
1.99×10^6	4.8×10^2	4.1×10^3
2.24×10^6	6.0×10^2	3.7×10^3
2.35×10^6	7.2×10^2	3.2×10^3
Suhu 250 °C		
1.17×10^6	6.0×10^2	2.0×10^3
1.36×10^6	1.2×10^3	1.1×10^3
1.75×10^6	2.4×10^3	7.3×10^2
2.01×10^6	3.6×10^3	5.6×10^2
Suhu 300 °C		
2.01×10^6	6.0×10^2	3.3×10^2
2.61×10^6	1.2×10^3	2.2×10^2
1.12×10^6	1.2×10^2	9.4×10^2
1.31×10^6	2.4×10^2	5.4×10^2
1.70×10^6	6.0×10^2	2.8×10^2
2.09×10^6	1.2×10^3	1.7×10^2
MFI (g/10 min)		
190 °C/5 kg	0.01	
190 °C/15 kg	0.1	

JADUAL 1. Data-data Reologi UHMWPE

Reometer Rambut Monsanto pada suhu 200, 250 dan 300 °C. Data-data MFI diperolehi dari pembekal bahan mentah ^[1]. Kesemua data ini digunakan untuk mendapatkan satu lengkung pengaliran utama yang tidak bergantung kepada suhu pengukuran bagi UHMWPE. Ringkasan data-data yang digunakan diberikan dalam Jadual 1. Lengkung kelikatan melawan kadar ricihan untuk UHMWPE pada tiga suhu yang berlainan ditunjukkan dalam Gambarajah 2.

PENGANALISAAN DATA

Indeks pengaliran leburan (MFI) ditafsirkan sebagai berat polimer, dalam gram, yang disempitkan melalui satu dai rerambut selama 10 minit di bawah satu tekanan pemberat seperti yang tercatat dalam piawaian ASTM D 1238-79 ^[5] yang diringkaskan dalam Jadual 2 dan 3 di bawah.

Suhu Ujian MFI (°C)	Pemberat (kg)
125	0.325
125	2.160
190	0.325
190	2.160
190	21.60
190	10.00
310	12.50

Jadual 2. Keadaan Ujian Piawai bagi polietilena

	Umboh	Dai/muncong
Garis Pusat (cm)	0.94742	0.20955
	+/- 0.0008	+/- 0.0005
Panjang (cm)	0.635	0.800
	+/- 0.013	+/- 0.0025

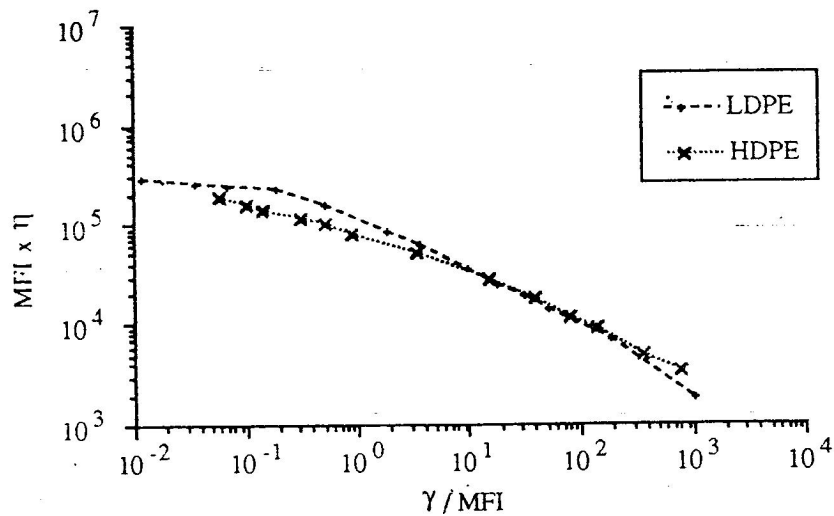
Jadual 3. Parameter Geometri Pengindeks Pengaliran Leburan

Alat yang digunakan untuk mendapatkan nilai MFI adalah pada dasarnya satu reometer semprit. Dengan itu satu nilai MFI adalah mewakili satu titik nilai pada satu kadar ricihan dan tegasan ricihan tertentu di atas lengkung kelikatan melawan kadar ricihan. Seterusnya, tegasan ricihan τ dan kadar ricihan $\dot{\gamma}$ boleh didapati dari persamaan berikut

$$\tau = \frac{R_N F}{2\pi R_p^2 l} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_N^3} \quad (2)$$

di mana jejari umboh $R_p = 0.4737$ cm, jejari muncong $R_N = 0.105$ cm, panjang muncong $l = 0.8$ cm, daya $F =$ pemberat L (kg) $\times 9.807 \times 10^5$ dynes dan kadar alir $Q = \text{MFI} / (600.p) \text{ cm}^3/\text{s}$.



Gambarajah 1. Lengkung Utama LDPE & HDPE
(Ruj. Shenoy[3])

Dengan mengetahui bahawa ciri-ciri geometri alat pengindeks adalah tetap seperti dalam piawai ASTM^[5] dan diberikan di atas, persamaan (1) dan (2) di atas dipermudahkan untuk memberikan

$$\tau = 9.13 \times 10^4 \cdot L, \quad (3)$$

$$\gamma = 1.83 \text{ MFI} / \rho. \quad (4)$$

Oleh kerana nilai MFI diperolehi pada suhu dan pemberat yang tetap, satu titik nilai di atas lengkung tegasan ricihan melawan kadar ricihan pada suhu berkenaan boleh didapati dengan menggunakan persamaan-persamaan (3) dan (4) di atas. Persamaan (3) dan (4) juga boleh digunakan untuk mendapatkan nilai MFI dari lengkung tegasan ricihan melawan kadar ricihan yang diketahui jika nilai MFI tidak diketahui. Dengan mengetahui nilai tegasan ricihan dari persamaan (3), nilai kadar ricihan boleh diperolehi dari lengkung dan seterusnya nilai MFI boleh didapati dari persamaan (4).

Mengetahui $\eta_a = \tau / \gamma$, persamaan-persamaan di bawah boleh dianjurkan dari persamaan (3) dan (4).

$$\text{MFI} \cdot \eta_a = 4.98 \times 10^4 \cdot \rho \cdot L \quad (5)$$

$$\gamma / \text{MFI} = 1.83 / \rho \quad (6)$$

Shenoy^[4] telah menunjukkan bahawa satu lengkung utama boleh diperolehi dengan melakarkan nilai $(\text{MFI} \cdot \eta_a)$ melawan (γ / MFI) di atas sekala log-log. Walaupun persamaan (5) dan (6) hanya sah pada satu-satu keadaan ujian MFI, keadaan tak bersandar suhu boleh diperolehi jika suhu ujian MFI sama dengan suhu yang dikehendaki untuk lengkung. Oleh kerana keadaan ini jarang didapati dan keadaan piawai ASTM perlu di rujuk, satu persamaan yang diubah suai dari persamaan Williams-Landel-Ferry^[6] (persamaan WLF) akan digunakan untuk memenuhi keadaan ini. Persamaan terubah suai WLF ini adalah seperti berikut.

$$\log \frac{\text{MFI}_{T_1}}{\text{MFI}_{T_2}} = \frac{8.86 (T_2 - T_S)}{101.6 + (T_2 - T_S)} - \frac{8.86 (T_1 - T_S)}{101.6 + (T_1 - T_S)} \quad (7)$$

T_1 adalah suhu piawai ASTM yang disyorkan (190 °C untuk kertas kerja ini), T_2 adalah suhu keadaan MFI yang perlu diketahui, T_S adalah suhu rujukan ($T_S = T_g + 50 \text{ K}$), dan T_g adalah suhu peralihan kaca polimer. Kesemua suhu adalah dalam unit Kelvin. Suhu peralihan kaca untuk UHMWPE adalah -120 °C. Oleh kerana T_g adalah sangat peka kepada perubahan parameter molekul seperti berat molekul, taburan berat molekul, peran-

tingan, pemaat silangan, dan sebagainya, penganggaran menggunakan persamaan (7) akan lebih tepat jika T_g yang digunakan bersesuaian dengan gred dan jenis polimer yang berkenaan.

Bentuk lengkung reogram diketahui umum akan berubah dengan perantingan rantai panjang dan taburan berat molekul. Persamaan (5) dan (6) tidak mengambil kira keadaan ini kerana MFI tidak peka kepada perubahan-perubahan kecil parameter molekul ini. Walaubagaimana pun, faktor taburan berat molekul hanya penting pada kadar ricihan yang sangat rendah dan kadar ricihan yang sangat tinggi, dan julat kadar ricihan untuk kebanyakan operasi pemprosesan polimer adalah di dalam julat perantaraan.

Merujuk kepada Jadual 2, didapati bahawa terdapat lebih dari satu berat pemberat piawai ujian MFI. Oleh itu adalah perlu untuk menjadikan lengkung utama tak bersandar berat pemberat ujian MFI. Shenoy^[3] telah mencadangkan penggunaan persamaan berikut untuk nilai MFI yang telah diperolehi pada pemberat yang berbeza.

$$\frac{MFI_{L_2}}{MFI_{L_1}} = \left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{1/n} \quad (8)$$

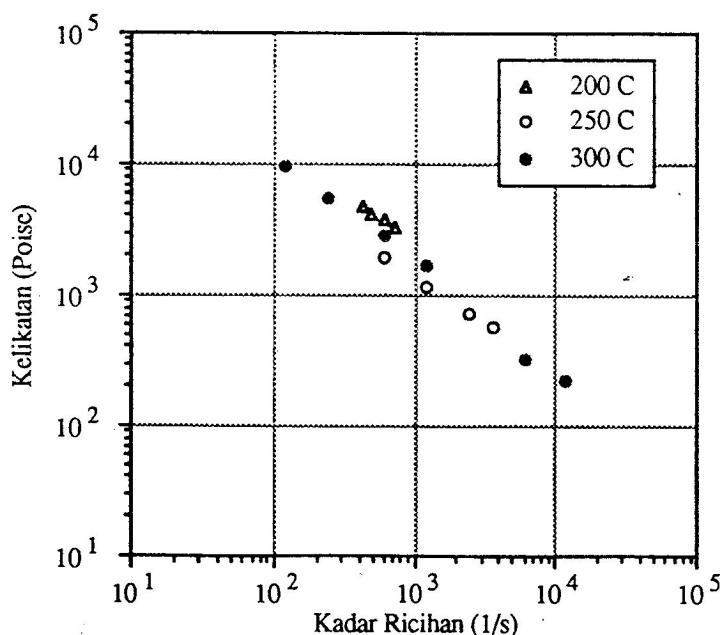
L_1 dan L_2 adalah berat pemberat piawai yang berbeza, dan n adalah indeks psedoplastik polimer berkenaan (n adalah kecerunan bahagian lurus lengkung tegasan ricihan melawan kadar ricihan di atas sekala log-log). Oleh itu, untuk UHMWPE persamaan (8) menjadi

$$MFI_2/MFI_1 = (L_2/L_1)^2. \quad (9)$$

Untuk kertas kerja ini, pemberat piawai yang digunakan adalah 21.6 kg.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Gambarajah 1 adalah lengkung utama untuk polietilena berketumpatan rendah dan tinggi (LDPE & HDPE) yang dihasilkan oleh Shenoy^[3]. Lengkung ini tak bersandar suhu ujian MFI dan gred resin. Ia hanya bersandar pada berat pemberat ujian MFI, iaitu 2.16 kg. Gambarajah 2 pula menunjukkan lengkung kelikatan melawan kadar ricihan untuk UHMWPE pada tiga suhu yang berbeza. Berat molekulnya yang teramat tinggi ditunjukkan dengan kelikatan yang tinggi walau pada suhu 300 oC. Titik nilai data untuk ketiga-tiga suhu jatuh pada satu lengkung yang hampir sama. Ini telah dijangkakan memandangkan berat molekul



Gambarajah 2. Reogram UHMWPE pada tiga suhu berlainan

UHMWPE yang sangat tinggi. Persamaan WLF di bawah menjelaskan bagaimana kelikatan berkait dengan suhu, berat molekul dan struktur molekul (melalui T_g).

Persamaan WLF :

$$\log \eta = 3.5 \log M_w - \frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + T - T_g} + K \quad (10)$$

di mana, M_w adalah berat molekul, C_1 dan C_2 adalah pemalar-pemalar WLF, dan K adalah satu pemalar. Untuk UHMWPE, M_w yang sangat tinggi memperkecilkan kesan suhu T terhadap kelikatan. Hal yang sama juga akan dijangkakan bagi MFI, yakni MFI tidak peka kepada perubahan suhu ujian.

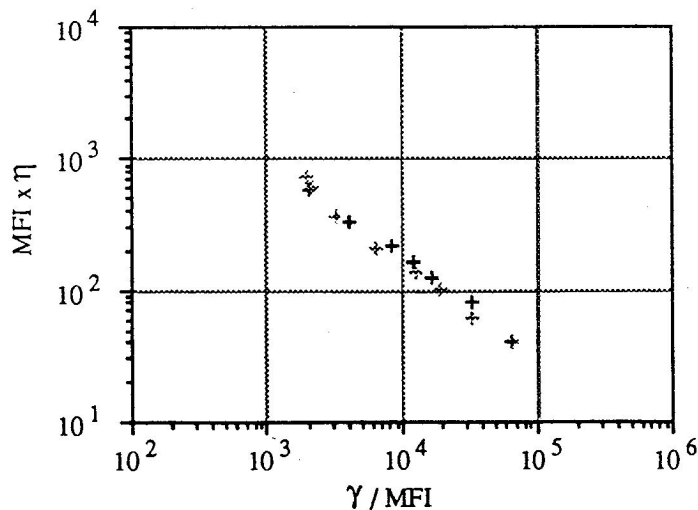
Berbalik kepada lengkung kelikatan melawan kadar ricihan untuk UHMWPE (Gambarajah 2), untuk mendapatkan satu lengkung utama ($MFI \cdot \eta_a$) melawan (γ/MFI) yang bersatu yang tak bersandar suhu, adalah perlu untuk mendapatkan nilai-nilai MFI pada suhu-suhu yang berkaitan pada satu berat pemberat piawai 21.6 kg yang sama. Bagi kes UHMWPE ini, persamaan (7) tidak digunakan untuk mencari nilai MFI pada suhu 200, 250 dan 300 °C. Nilai MFI yang sama akan digunakan untuk ketiga-tiga suhu atas sebab-sebab yang dijelaskan di atas. Bagi kes di mana kelikatan leburan sangat dipengaruhi dengan perubahan suhu, seperti dalam kes LDPE dan HDPE pada Gambarajah 1, persamaan (7) perlulah

dipergunakan untuk mendapatkan nilai-nilai MFI bagi setiap suhu yang berkaitan.

Untuk mendapatkan nilai MFI pada keadaan pemberat piawai 21.6 kg, persamaan (9) telah digunakan dengan nilai n sebagai 0.5 yang telah diperolehi dari lengkung tegasan ricihan melawan kadar ricihan. Dengan menggunakan nilai-nilai MFI yang berkaitan untuk setiap lengkung pada Gambarajah 2, satu lengkung utama ($MFI \cdot \eta_a$) melawan (γ/MFI) untuk UHMWPE telah diperolehi, seperti yang ditunjukkan dalam Gambarajah 3. Lengkung utama ini adalah tak bersandar suhu untuk gred 1900 UHMWPE, tetapi hanya bersandar pada berat pemberat piawai ujian MFI, iaitu 21.6 kg.

Data-data yang digunakan untuk mendapatkan lengkung utama ini diberikan pada Jadual 1.

Gambarajah 1 dan 3 adalah lengkung utama untuk tiga jenis polietilena, iaitu LDPE, HDPE dan UHMWPE, dari mana keseluruhan lengkung kelikatan leburan melawan kadar ricihan boleh dihasilkan pada apa sahaja suhu dengan hanya mengetahui nilai MFI pada suhu berkaitan. Nilai MFI ini boleh diperolehi dari pengeluar atau pembekal bahan mentah atau diukur dengan menggunakan alat pengindeks pengaliran leburan di bawah keadaan piawai ASTM.



Ganbarajah 3. Lengkung Utama UHMWPE

Langkah-langkah untuk mendapatkan reogram ini bolehlah disimpulkan seperti berikut.

- Dapatkan nilai MFI yang diperolehi dengan menggunakan kaedah dan keadaan piawai.
- Jika berat pemberat piawai dari mana nilai MFI diperolehi berlainan dari keadaan pemberat yang dikehendaki, dapatkan nilai MFI pada keadaan pemberat yang dikehendaki dengan menggunakan persamaan (8) dan mengira n dari kecerunan lengkung tegasan melawan kadar ricihan.
- Jika suhu dari mana MFI diperolehi juga berbeza, dapatkan nilai MFI yang pada suhu yang diperlukan dengan menggunakan persamaan WLF terubah suai (Persamaan (7)).
- Dengan mengetahui nilai MFI pada suhu dan keadaan yang diperlukan, lengkung reogram boleh dihasilkan dengan mudah dengan hanya menggantikan nilainya pada lengkung utama.

KESIMPULAN

Satu kaedah yang mudah dan berkesan telah dimajukan untuk menganggar lengkung kelikatan melawan kadar ricihan untuk resin polimer pada suhu yang berkaitan dengan pemprosesan dari nilai-nilai MFI dan suhu peralihan kaca polimer berkenaan. Reogram yang dihasilkan dari kaedah ini cukup untuk memberikan maklumat-maklumat yang diperlukan mengenai kelikatan untuk langkah-langkah pengoptimuman, reka bentuk dan pengenalan masalah pemprosesan.

Oleh kerana lengkung dihasilkan dengan menggunakan nilai MFI, lengkung pengaliran leburan ini tidak boleh digunakan dalam pengawalan mutu bahan kerana apparatus MFI tidak peka kepada perubahan taburan berat molekul polimer. Walau bagaimanapun, kaedah ini boleh dijadikan sebagai satu alat yang boleh menolong pengilang plastik pada masa-

masa di mana tiada data-data reologi yang ada kecuali nilai MFI bahan berkenaan.

KATA PERNAmaan DAN UNIT

F	daya yang disebabkan oleh umbboh dan pemberat (dyne)
l	kepanjangan muncong (cm)
L	berat pemberat (kg)
M_w	berat molekul
MFI	Indeks Pengaliran Leburan (g/10 min)
n	indeks pseudoplastik (kecerunan lengkung tegasan melawan kadar ricihan pada skala log-log)
Q	kadar alir (cm ³)
R_N	jejari muncong (cm)
R_p	jejari umbboh (cm)
T_i	suhu pada keadaan i (K)
T_g	suhu peralihan kaca (K)
T_s	suhu rujukan (K) (= $T_g + 50$ K)
γ	kadar ricihan (1/s)
η	kelikatan (poise)
ρ	ketumpatan (g/cm ³)
τ	tegasan ricihan (dyne/cm ²)

RUJUKAN

1. HIMONT 19000 UHMW Polymer Literature, November 1987
2. Hanizam Sulaiman, "Polietilena Berberat Molekul Tertinggi: Ciri-ciri dan Pemprosesan", dibentangkan dalam Seminar IRPA-FKKKSA, UTM pada 15 Jun 1992
3. Shenoy, A.V., Chattopadhyaya, S. dan Nadkarni, V.M., *Rheol. Acta*, 22, 90-101 (1983)
4. Shenoy, A.V., Saini, D.R. dan Nadkarni, V.M., *Rheol. Acta*, 22, 209-222 (1983)
5. ASTM D 1238 - 79, Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer
6. Williams, M.L., Landel, R.F. dan Ferry, J.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 3701 (1955)
7. Brydson, J.A., Flow Properties of Polymer Melts, 2nd Ed., George Godwin Limited, 1981